

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 254 891 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
06.11.2002 Bulletin 2002/45

(51) Int Cl.7: **C07C 219/08**(21) Numéro de dépôt: **02290904.8**(22) Date de dépôt: **11.04.2002**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Riondel, Alain**
57600 Forbach (FR)
• **Castellan, Fabrice**
57500 Saint-Avoid (FR)

(30) Priorité: **26.04.2001 FR 0105609**

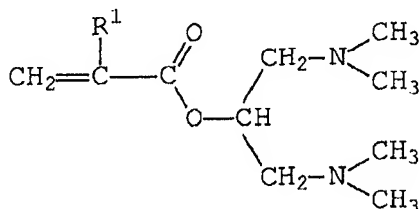
(74) Mandataire: **Rieux, Michel et al**
Atofina
D.C.R.D./D.P.I.
4, Cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris la Défense Cedex (FR)

(71) Demandeur: **Atofina**
92800 Puteaux (FR)

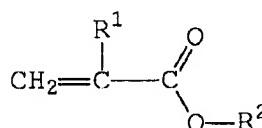
(54) **Procédé de fabrication du (meth) acrylate de-2(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl) éthyle**

(57) Procédé de fabrication d'un composé (I) suivant lequel on fait réagir un composé de formule (II) avec l'alcool (III).

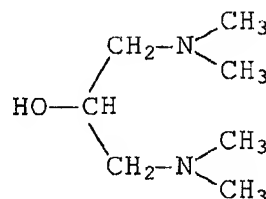
On conduit la réaction avec utilisation de l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur de transestérification.



(I)



(II)



(III)

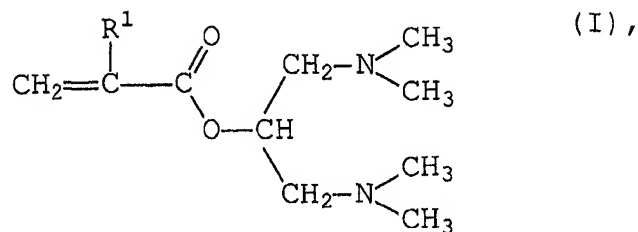
$$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$$

$$\text{R}^2 = \text{reste alkyle linéaire en C}_1\text{-C}_4.$$

EP 1 254 891 A1

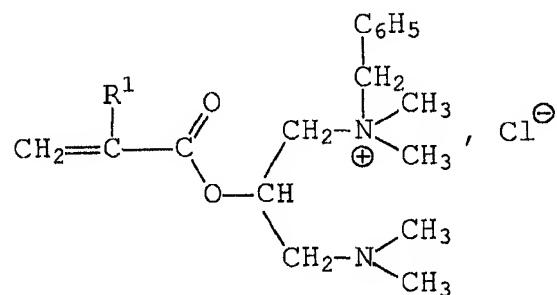
Description

[0001] La présente invention porte sur un procédé de fabrication des composés de formule (I) :



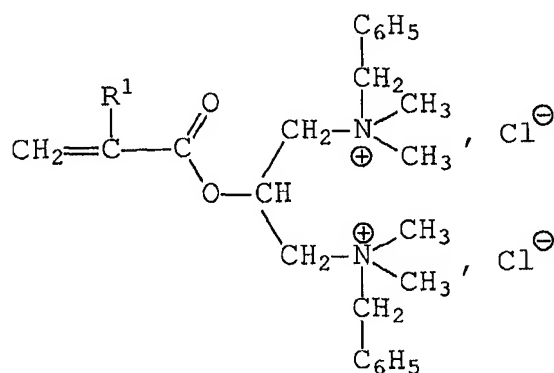
dans laquelle R¹ représente hydrogène ou un groupe méthyle, également désignés dans ce qui suit par les abréviations S-ADAME (pour l'acrylate de 2-(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl)éthyle) et S-MADAME (pour le méthacrylate de 2-(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl)éthyle).

[0002] Le S-ADAME et le S-MADAME peuvent être quaternisés sur un ou deux azotes, pour donner, par exemple, avec l'agent quaternisant chlorure de benzyle, les composés respectivement :



(S- (M) ADAMQUAT BZ)

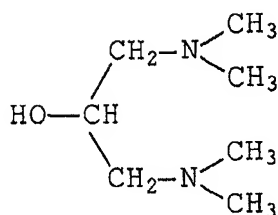
et



(S- (M) -ADAMQUAT 2BZ) .

[0003] Les solutions aqueuses de sels quaternaires ainsi obtenues servent notamment à préparer des polymères destinés à servir de flocculants cationiques dans le traitement des eaux.

[0004] On prépare le S(M)-ADAME en faisant réagir le 1, 3-bis-diméthylamino-2-propanol :



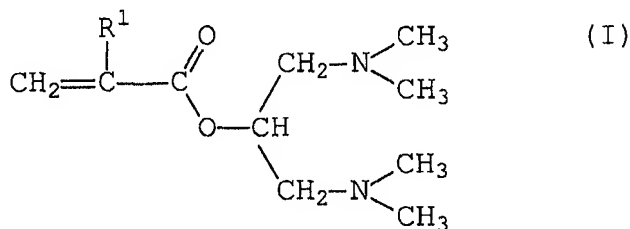
avec l'anhydride (méth)acrylique en présence de triéthylamine, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique / 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol de 0,5 à 2, à une température de 20 à 100°C, en particulier de 30 à 60°C, pendant un laps de temps de 2 à 10 heures, en présence d'au moins un stabilisant, tel que la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et l'hydroquinone, et les mélanges de ces stabilisants, à raison de 200 à 3000 ppm par rapport à la charge. Dans la réaction avec l'anhydride (méth)acrylique, la triéthylamine sert à catalyser la réaction et à piéger l'acide (méth)acrylique formé sous forme de sel. Elle est utilisée généralement à raison de 1 à 2 équivalents molaires par rapport à l'anhydride (méth)acrylique.

[0005] Ce procédé n'est cependant pas facilement industrialisable car il génère des quantités importantes de rejets salins issus du piégeage de l'acide acrylique par la triéthylamine.

[0006] Egalement, M.A. KORSHONOV, F.N. BONDARYUK, V.S. MIKHLIN, Zh. Org. Khim. 1969 5(11) 1947-1952, ont décrit la synthèse du S-ADAME par transestérification, avec utilisation du titanate de tétrabutyle comme catalyseur. Toutefois, la pureté des produits obtenus par ce procédé est insuffisante.

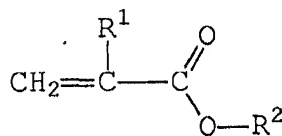
[0007] Recherchant un procédé industrialisable pour la préparation des composés de formule (I) avec une plus grande pureté, la Société déposante a découvert que ce double but pouvait, de façon surprenante, être atteint si l'on utilise l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur dans la préparation des composés de formule (I) par transestérification.

[0008] La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un composé de formule (I) :

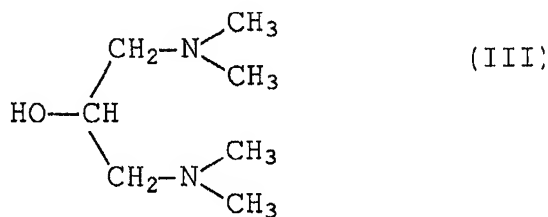


dans laquelle R¹ représente hydrogène ou un reste méthyle, suivant lequel on fait réagir un composé de formule (II) :

(II)



dans laquelle R² représente un reste alkyle linéaire en C₁-C₄, avec l'alcool de formule (III) :



caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec utilisation de l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur de transestérification.

[0009] Conformément à différentes caractéristiques préférentielles du procédé selon la présente invention :

- on utilise l'oxyde de dibutyl étain dans une quantité de 0,5% à 5% molaire, en particulier dans une quantité de 1% à 3% molaire par rapport à l'alcool de formule (III) ;
- on conduit la réaction à une température de 110 à 180°C, en particulier de 140 à 160°C ;
- on conduit la réaction avec un rapport molaire (méth)acrylate (II)/alcool (III) de 1,5 à 5, en particulier de 2 à 3 ;
- on utilise le (méth)acrylate de n-butyle comme composé (II) ;
- on conduit la réaction en présence de 500 à 3000 ppm d'au moins un stabilisant par rapport à la charge, le ou les stabilisants étant avantageusement choisis parmi la phénothiazine, le ditert.-butyl hydroxy toluène, l'éther méthylique de l'hydroquinone, la paraphénylènediamine et leurs mélanges en toutes proportions.

[0010] Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

ABU : acrylate de n-butyle
 DBTO : oxyde de dibutyl étain
 Zr(acac)₄ : acétyl acétonate de zirconium
 S-ADAME : acrylate de 2-(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl)éthyle
 PTZ : phénothiazine
 BHT : ditertiobutyl hydroxy toluène

EXEMPLE 1 :

[0011] Dans un réacteur en verre d'un litre, à double enveloppe, équipé d'une sonde de mesure de température, d'une canne plongeante pour l'introduction de l'air nécessaire à la stabilisation, d'un agitateur mécanique à vitesse variable, d'une colonne adiabatique de type Vigreux surmontée d'une tête de reflux, on charge :

- 154,74 g de 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol ;
- 496,96 g d'ABU ; et
- 0,45 g de PTZ et 0,45 g de BHT comme stabilisants.

[0012] On porte le milieu à ébullition sous pression réduite ($1,66 \times 10^4$ Pa - 166 mbars) et on élimine l'eau par distillation azéotropique avec l'acrylate (il s'agit de l'eau contenue dans les réactifs et, plus particulièrement, dans le 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol). Au cours de cette étape, on soutire environ 100 g d'un mélange ABU/H₂O constitué à plus de 99% d'ABU.

[0013] Ensuite, on introduit dans le réacteur 7,91 g de DBTO. La pression est fixée à $8,1 \times 10^4$ Pa (810 mbars) et la température au cours de la réaction évolue de 145 à 159°C. On régule le soutirage de l'azéotrope ABU/BuOH par une température de consigne en tête de colonne (égale à 117°C).

[0014] La réaction est terminée lorsqu'on ne constate plus de formation de butanol en tête de colonne, autrement dit lorsque la température en tête de colonne est égale à celle d'ébullition de l'acrylate de butyle sous $8,1 \times 10^4$ Pa (810 mbars).

[0015] Le S-ADAME est obtenu par distillation sous pression réduite du brut réactionnel. Sa pureté est de 99%.

EXEMPLE 2 (comparatif) :

[0016] On conduit la même expérience qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on remplace le DBTO par le $\text{Zr}(\text{acac})_4$.

[0017] La pureté du S-ADAME obtenu par distillation sous pression réduite du brut réactionnel n'excède pas 98%.

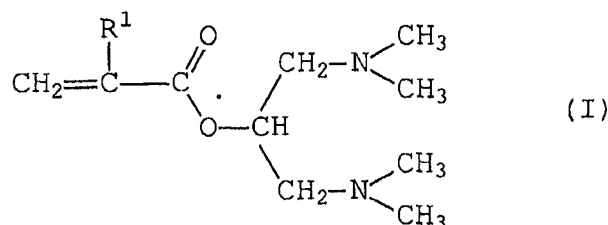
EXEMPLE 3 (comparatif) :

[0018] On conduit la même expérience qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on remplace le DBTO par le titanate de n-butyle.

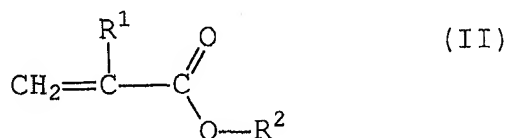
[0019] La pureté du S-ADAME obtenu par distillation sous pression réduite du brut réactionnel n'excède pas 98%.

Revendications

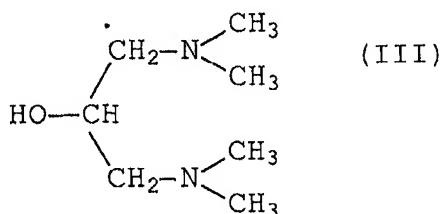
1. Procédé de fabrication d'un composé de formule (I) :



dans laquelle R^1 représente hydrogène ou un reste méthyle, suivant lequel on fait réagir un composé de formule (II) :



dans laquelle R^2 représente un reste alkyle linéaire en $\text{C}_1\text{-C}_4$, avec l'alcool de formule (III) :



caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec utilisation de l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur de transestérification.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'on utilise l'oxyde de dibutyl étain dans une quantité de 0,5% à 5% molaire par rapport à l'alcool de formule (III).

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé par le fait que** l'on utilise l'oxyde de dibutyl étain dans une quantité de 1% à 3% molaire par rapport à l'alcool de formule (III).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction à une température

de 110 à 180°C.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction à une température de 140 à 160°C.

5

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction avec un rapport molaire (méth)acrylate (II)/alcool (III) de 1,5 à 5.

7. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction avec un rapport molaire (méth)acrylate (II)/alcool (III) de 2 à 3.

10

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait que** l'on utilise le (méth)acrylate de n-butyle comme composé (II).

15

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction en présence de 500 à 3000 ppm d'au moins un stabilisant par rapport à la charge.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé par le fait que** l'on utilise un stabilisant choisi parmi la phénothiazine, le ditert.-butyl hydroxy toluène, l'éther méthylique de l'hydroquinone, la paraphénylènediamine et leurs mélanges en toutes proportions.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 0904

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	FR 1 529 000 A (NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT MONOMEROV DLYA SINTETICHESKOGO KAUCH) 15 octobre 1968 (1968-10-15) * page 3; exemples 1,2 *	1-10	C07C219/08
Y	EP 0 663 386 A (ROEHM GMBH) 19 juillet 1995 (1995-07-19) * exemple 7 *	1-10	
Y	DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FUJIWARA, KEISUKE ET AL: "Preparation of tetrahydrobenzyl (meth) acrylate" retrieved from STN Database accession no. 124:30604 XP002183646 * abrégé *	1-10	
Y	DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKUTA, TATSUSHI ET AL: "Preparation of N-containing heterocyclalkyl (meth) acrylates by transesterification" retrieved from STN Database accession no. 128:204893 XP002183647 * abrégé *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C07C
Y	FR 2 027 225 A (DU PONT) 25 septembre 1970 (1970-09-25) * revendications; exemples 1-3 *	1-10	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 2 septembre 2002	Examineur Frelon, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : thèse ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 02 29 0904

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	FR 2 707 291 A (ATOCHEM ELF SA) 13 janvier 1995 (1995-01-13) * le document en entier *	1-10	
A	EP 0 420 790 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 3 avril 1991 (1991-04-03) * exemples 1-3 *	1-10	
A	EP 0 281 718 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 septembre 1988 (1988-09-14) * revendications *	1-10	
A	EP 0 930 290 A (CPS CHEM CO INC) 21 juillet 1999 (1999-07-21) * revendications 1,3 *	1-10	
A	DE 30 48 020 A (ROEHM GMBH) 15 juillet 1982 (1982-07-15) * exemples *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 2 septembre 2002	Examineur Frelon, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0904

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-09-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1529000	A	14-06-1968	AUCUN	
EP 0663386	A	19-07-1995	DE 4401132 A1 AT 178880 T CA 2140304 A1 DE 59505616 D1 EP 0663386 A1	20-07-1995 15-04-1999 18-07-1995 20-05-1999 19-07-1995
JP 7238057	A	12-09-1995	AUCUN	
JP 10072433	A	17-03-1998	AUCUN	
FR 2027225	A	25-09-1970	DE 1965308 A1 FR 2027225 A5 GB 1244576 A NL 6919277 A US 3642877 A	16-07-1970 25-09-1970 02-09-1971 30-06-1970 15-02-1972
FR 2707291	A	13-01-1995	FR 2707291 A1	13-01-1995
EP 0420790	A	03-04-1991	CA 2019062 A1 EP 0420790 A1 JP 2945739 B2 JP 3152163 A US 5155148 A	25-03-1991 03-04-1991 06-09-1999 28-06-1991 13-10-1992
EP 0281718	A	14-09-1988	FR 2611729 A1 AT 80901 T BR 8800850 A DE 3781886 D1 DE 3781886 T2 EP 0281718 A2 ES 2033912 T3 US 4940766 A	09-09-1988 15-10-1992 04-10-1988 29-10-1992 15-04-1993 14-09-1988 01-04-1993 10-07-1990
EP 0930290	A	21-07-1999	US 5498751 A EP 0930290 A1 AT 173246 T AT 192427 T DE 69414516 D1 DE 69414516 T2 DE 69424320 D1 DE 69424320 T2 DK 646567 T3 EP 0646567 A2 EP 0799816 A1	12-03-1996 21-07-1999 15-11-1998 15-05-2000 17-12-1998 15-07-1999 08-06-2000 14-09-2000 26-07-1999 05-04-1995 08-10-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0904

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-09-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0930290	A		ES 2127908 T3	01-05-1999
			ES 2146449 T3	01-08-2000
			JP 7082217 A	28-03-1995
			TW 420660 B	01-02-2001
			US 5554785 A	10-09-1996
			US 5606103 A	25-02-1997

DE 3048020	A	15-07-1982	DE 2816516 A1	25-10-1979
			DE 3048020 A1	15-07-1982
			FR 2423482 A1	16-11-1979
			GB 2021101 A ,B	28-11-1979
			IT 1121455 B	02-04-1986
			JP 1300318 C	31-01-1986
			JP 54138513 A	27-10-1979
			JP 60024785 B	14-06-1985
			US 4206143 A	03-06-1980

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82